

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2004/103944 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 51/31,  
51/265, C07D 307/89, C07C 51/21

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005246

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Mai 2004 (15.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 23 817.4 23. Mai 2003 (23.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NETO, Samuel  
[FR/DE]; R7,39, 68161 Mannheim (DE). ZÜHLKE, Jür-  
gen [DE/DE]; St.-Klara-Kloster-Weg 23, 67346 Speyer  
(DE). STORCK, Sebastian [DE/DE]; Uhlandstr. 37a,  
68167 Mannheim (DE). ROSOWSKI, Frank [DE/DE];  
Burgstr. 28, 68165 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PHTHALIC ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PHTHALSÄUREANHYDRID

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing phthalic anhydride during which the catalytic gas phase oxidation of o-xylol and/or naphthalene ensues over at least three layers of catalysts of increasing activity, whereby only the last layer of the catalyst system contains phosphorous, and the last layer contains at least 10 % by weight of vanadium (expressed as V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) with regard to the active mass of the catalyst and has a ratio of vanadium (expressed as V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) to phosphorous of greater than 35.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid bei dem die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin über mindestens drei Schichten von Katalysatoren zunehmender Aktivität erfolgt, wobei nur die letzte Schicht des Katalysatorsystems Phosphor enthält und weiterhin die letzte Schicht mindestens 10 Gew.-% Vanadium (berechnet als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators und ein Verhältnis Vanadium (berechnet als V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) zu Phosphor von grösser als 35 aufweist.



WO 2004/103944 A1

## Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid

### Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett und mittels mindestens drei in Schichten übereinander angeordneter Katalysatoren, deren Aktivität von Schicht zu Schicht von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden aufgebracht ist.

- Phthalsäureanhydrid wird technisch durch katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin in Rohrbündelreaktoren hergestellt. Ausgangsmaterial ist ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft, und dem zu oxidierenden o-Xylol und/oder Naphthalin. Das Gemisch wird durch eine Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre (Rohrbündelreaktor) geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet. In den letzten Jahren ist man dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei sich in der Regel der weniger aktive Katalysator zum Gaseintritt hin in der obersten, ersten Katalysatorschicht und der aktivere Katalysator zum Gasaustritt hin in der untersten, letzten Katalysatorschicht befindet. Dies wurde anfangs in zwei übereinander liegenden Schichten, einer Ober- und einer Unterschicht realisiert (u. a. DE-A 40 13 051, DE-A 197 07 943, DE-A 25 46 268, US 4,469,878, EP-A 539 878, EP-A 286 448, EP-A 906 783). Seit den letzten Jahren wird vorwiegend ein Katalysatorsystem bestehend aus drei übereinanderliegenden Schichten, einer Ober-, Mittel- und Unterschicht, verwendet. Mit dieser Maßnahme kann das Katalysatorsystem im Reaktor in seiner Aktivität dem Reaktionsverlauf entsprechend angepasst werden. In der unteren Schicht zum Gasaustritt hin gelegen wird dabei vornehmlich restliches o-Xylol oder Naphthalin und Zwischenprodukte wie beispielsweise o-Tolylaldehyd und Phthalid zu Phthalsäureanhydrid umgesetzt. Weiterhin werden aber auch Nebenprodukte wie beispielsweise Chinone weiteroxidiert.

- Die Möglichkeiten der Aktivitätsstrukturierung sind dabei sehr vielfältig. Eine besondere Beachtung findet in der folgenden Zusammenstellung des Stands der Technik die letzte Katalysatorschicht, insbesondere deren Phosphor- und Vanadiumgehalte und das Verhältnis zueinander (berechnet als  $V_2O_5$  zu P). Trotz vielfacher Variation dieser Wertepaare im Stand der Technik gibt es noch Optimierungsbedarf in Bezug auf die Aktivität und Selektivität der letzten Katalysatorschicht.

Die DE-A 198 23 262 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit drei in Schichten übereinander angeordnet Schalenkatalysatoren, wobei die Katalysatoraktivität von Schicht zu Schicht von der Gaseintrittsseite zur Gasaus-  
trittsseite ansteigt und durch die Menge der aufgetragenen Aktivmasse und der Alkali-  
5 dotierung gesteuert wird. In den Beispielen wird Phosphor in der zweiten und in der dritten Schicht verwendet. Vanadiumpentoxid wird mit weniger als 10 Gew.-% in der letzten Schicht verwendet, das Verhältnis von  $V_2O_5$  zu P liegt bei 37.

EP-A 985 648 beschreibt die Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische  
10 Gasphasenoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin mit einem Katalysatorsystem, welches so strukturiert ist, dass die "Porosität" des Katalysators und damit die Aktivität vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang hin quasi kontinuierlich ansteigt. Die Porosität wird durch das freie Volumen zwischen den beschichteten Formkörpern der Schüttung im Reaktionsrohr definiert. In den Beispielen wird die Aktivitätsstrukturierung  
15 durch Hintereinanderschaltung von mindestens drei verschiedenen Katalysatoren realisiert, wobei die ersten zwei Schichten phosphorfrei sind und die Unterschicht 0.65 bis 0.87 Gew.-% Phosphor und 15 bis 20 Gew.-% Vanadiumpentoxid mit einem  $V_2O_5$  / P Verhältnis von 17 bis 31 aufweist. Die BET-Oberfläche der katalytisch aktiven Komponenten beträgt 70 bis 160 m<sup>2</sup>/g.

20 Die WO 03/70680 beschreibt ein mehrzoniges Katalysatorsystem. Die Aktivitätsstrukturierung erfolgt über die Aktivmassenmenge auf dem Träger, der Aktivmasse zugesetzten Menge an Dotierungen in Form von Alkalimetallverbindungen und über die Temperaturführung. Es wird beschrieben, dass die letzten beiden Schichten Phosphor  
25 enthalten, dass in der letzten Schicht 6 bis 9 Gew.-% Vanadiumpentoxid enthalten sind und dass das Verhältnis von  $V_2O_5$  zu P zwischen 12 und 90 liegt.

In der EP-A 1063222 wird der Einsatz von drei oder mehrlagigen Katalysatoren beschrieben. Die Aktivität der einzelnen Zonen wird durch die Phosphormenge der  
30 Aktivmasse, die Menge der Aktivmasse auf dem Trägerring, die Menge der Alkalidotierung der Aktivmasse und der Füllhöhe der einzelnen Katalysatorlagen im Reaktionsrohr verändert. In den Beispielen werden Katalysatorsysteme beschrieben, die in allen Schichten Phosphor enthalten, die letzte Schicht weist 0,1 bis 0,4 Gew.-% Phosphor, ca. 5 Gew.-% Vanadium (umgerechnet zu  $V_2O_5$ ) und ein Verhältnis von  
35  $V_2O_5$  zu P von 14 bis 40 auf.

Die Aktivitätssteigerung kann demnach durch folgende Maßnahmen oder Kombinationen hieraus erfolgen:

- (1) durch stetigen Anstieg des Phosphorgehalts,
- 5 (2) durch stetigen Anstieg des Aktivmassengehalts,
- (3) durch stetige Abnahme des Alkaligehalts,
- (4) durch stetige Abnahme des Leerraumes zwischen den einzelnen Katalysatoren
- (5) durch stetige Abnahme des Gehalts an Inertstoffen oder
- (6) durch stetige Zunahme der Temperatur

10

von der Oberschicht (Gaseintritt) zur Unterschicht (Gasaustritt).

Durch Alterungsprozesse verlieren alle Katalysatoren mit zunehmender Lebenszeit an Aktivität. Dies wirkt sich vorwiegend in der Hauptreaktionszone (Oberschicht) aus, da  
15 dort die höchste Temperaturbelastung stattfindet. Die Hauptreaktionszone wandert dabei im Laufe der Katalysatorlebenszeit immer tiefer in das Katalysatorbett. Hieraus resultiert, dass Zwischen- und Nebenprodukte nicht mehr vollständig umgesetzt werden können, da sich die Hauptreaktionszone nun auch in Katalysatorzonen befindet, die weniger selektiv und verstärkt aktiv sind. Die Produktqualität des erzeugten Phthal-  
20 säureanhydrids verschlechtert sich somit zunehmend. Dem Rückgang der Umsetzung und damit der Verschlechterung der Produktqualität kann zwar durch Erhöhung der Reaktionstemperatur, beispielsweise mittels Erhöhung der Salzbadtemperatur entgegengewirkt werden. Diese Temperaturerhöhung ist allerdings mit einem Rückgang der Ausbeute des Phthalsäureanhydrids verbunden.

25

Das Vorhandensein von Zwischen- und Nebenprodukten ist weiterhin umso größer, je höher die Beladung der Luft mit dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff ist, da eine hohe Beladung das Wandern der Hauptreaktionszone tiefer in das Katalysatorbett verstärkt. Für eine wirtschaftliche Herstellung sind aber hohe Beladungen von 60 bis  
30 120 g/Nm<sup>3</sup> erwünscht.

Die bei der Alterung, insbesondere im Zusammenhang mit einer hohen Beladung, zunehmenden Nebenprodukte umfassen nicht nur Phthalid (PHD), sondern auch insbesondere Anthrachinondicarbonsäure (ADCA) und Benzoylphthalsäureanhydrid  
35 (Benzoyl-PSA), sowie nicht umgesetztes o-Xylol. Im Bezug auf die Verringerung von PHD konnten Verbesserungen erzielt werden (beispielsweise DE-A-198 23 262). Hinsichtlich der allgemeinen Nebenproduktbildung besteht allerdings weiterhin Optimierungsbedarf, insbesondere in Hinblick auf ADCA, da Spuren dieser Verbindungen zu einer Gelbfärbung des Phthalsäureanhydrids führen. Eine Reduzierung dieser

Nebenprodukte würde darüber hinaus die Aufarbeitung des Roh-Phthalsäureanhydrids erleichtern.

5 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid zur Verfügung zu stellen, das trotz hoher Beladung Phthalsäureanhydrid mit verbesserter Produktqualität bei gleichbleibender oder verbesserter Ausbeute liefert. Neben der Verringerung des gesamten Nebenproduktgehaltes soll insbesondere das Nebenprodukt ADCA bei gleichbleibender oder verbesserter Ausbeute reduziert werden.

10 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden konnte mittels eines Verfahrens zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett und mittels mindestens drei in Schichten übereinander angeordneter Katalysatoren, deren Aktivität von Schicht zu Schicht von  
15 der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden aufgebracht ist, das dadurch gekennzeichnet ist, dass nur die letzte Katalysatorschicht Phosphor aufweist, dass in der letzten Schicht mindestens 10 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ) bezogen  
20 auf die Aktivmasse des Katalysators vorliegen und dass das Verhältnis Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ) zu Phosphor einen Wert von größer als 35 aufweist.

Die oberen Katalysatorschichten sind phosphorfrei. Bevorzugt weist die letzte, unterste Katalysatorschicht einen Phosphorgehalt von weniger als 1 Gew.-% (berechnet als P)  
25 bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators auf, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere etwa 0,05 bis 0,4 Gew.-%.

Bevorzugt beträgt die Schüttungslänge der letzten Katalysatorschicht weniger als 40 % der Gesamtkatalysatorschüttungslänge aller Schichten; insbesondere beträgt  
30 die Schüttungslänge der letzten Schicht weniger als 30 %, besonders bevorzugt weniger als 25 % der Gesamtschüttungslänge aller Schichten. Im Allgemeinen liegt die Mindestschüttungslänge dieser Schicht bei 16 %.

Die Schüttungslänge der ersten Katalysatorschicht (Oberschicht) in einem 3-Schichtenkatalysatorsystem macht vorzugsweise 27 bis 60 %, insbesondere 40 bis 55 % der  
35 gesamten Katalysatorfüllhöhe im Reaktor aus. Die Schüttungslänge der Mittelschicht macht vorzugsweise 15 bis 55 %, bevorzugt 20 bis 40 % der Gesamtschüttungslänge aus. Bei einem 4-Schichtenkatalysatorsystem macht die Oberschicht vorteilhaft 27 bis 55 %, insbesondere 32 bis 47 %, die obere Mittelschicht 1 vorteilhaft 5 bis 22 %, bevorzugt 8 bis 18 % und die untere Mittelschicht 2 vorteilhaft 8 bis 35 %, insbesondere  
40

12 bis 30 %, der Gesamtschüttungshöhe im Reaktor aus. Die Katalysatorschichten können auch gegebenenfalls auf mehrere Reaktoren verteilt werden. Typische Reaktoren weisen eine Füllhöhe von 2,5 bis 3,4 Metern auf.

- 5 Bevorzugt enthält die letzte, unterste Katalysatorschicht mehr als 15 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators, insbesondere 18 bis 22 Gew.-%.

- 10 Das Verhältnis von Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ) zu Phosphor (berechnet als P) in der letzten Katalysatorschicht ist vorteilhaft etwa 40 und größer als 40, bevorzugt 45 bis 100, besonders bevorzugt 50 bis 70.

- 15 Der Alkaligehalt in der Aktivmasse nimmt vorteilhaft von der obersten Katalysatorschicht zu den mittleren Schichten ab. In der letzten Katalysatorschicht ist vorteilhaft kein Alkali enthalten. In der ersten, obersten Katalysatorschicht ist der Alkaligehalt vorteilhaft kleiner als 1,1 Gew.-% Alkali (berechnet als Alkalimetall) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators, bevorzugt liegt der Alkaligehalt im Bereich von 0,1 bis 0,8 Gew.-% Alkali. In der oder den mittleren Katalysatorschichten liegt der Gehalt an Alkali vorteilhaft bei 0,05 bis 0,6 Gew.-% (berechnet als Alkalimetall) bezogen auf die  
20 Aktivmasse des Katalysators, insbesondere 0,05 bis 0,3 Gew.-%. Als Alkali wird bevorzugt Cäsium verwendet. Alkali in der Aktivmasse kann teilweise durch Erdalkali wie beispielsweise Barium, Calcium oder Magnesium ersetzt werden.

- 25 Die BET-Oberfläche der katalytisch aktiven Komponenten des Katalysators liegt vorteilhaft im Bereich von 5 bis 50  $m^2/g$ , bevorzugt 5 bis 30  $m^2/g$ , insbesondere 9 bis 27  $m^2/g$ .

- Der Aktivmassenanteil liegt vorzugsweise bei 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere bei 4 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtkatalysatormasse.

- 30 Der Gehalt an ADCA ist bei einer Beladung von mindestens 80 g o-Xylol /  $Nm^3$  Luft vorteilhaft kleiner 100 ppm, insbesondere kleiner 75 ppm bei einer zum Stand der Technik vergleichbaren oder verbesserten Ausbeute von ca. 113 % (erhaltenes Phthalsäureanhydrid in Gewichtsprozent bezogen auf 100 %iges o-Xylol). Der Gehalt  
35 an Benzoyl-PSA ist vorteilhaft kleiner als 20 ppm, insbesondere kleiner als 15 ppm.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform eines Drei-Schichtenkatalysatorsystems weist

- 5 a) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 6 bis 11 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0 Gew.-% P, 0,1 bis 1,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform,
- 10 b) der nächst aktivere Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 13 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform,
- 15 c) und der aktivste Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 10 bis 30 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0 bis 0,43 Gew.-% P, 0 bis 0,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform,

20

wobei als Alkalimetall bevorzugt Caesium verwendet wird.

Das eingesetzte Titandioxid in Anatasform weist vorteilhaft eine BET Oberfläche von 5 bis 50  $m^2/g$  auf, insbesondere 15 bis 30  $m^2/g$ . Es können auch Mischungen von

25 Titandioxid in Anatasform mit unterschiedlicher BET Oberfläche eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass die resultierende BET-Oberfläche einen Wert von 15 bis 30  $m^2/g$  aufweist. Die einzelnen Katalysatorschichten können auch Titandioxid mit unterschiedlichen BET-Oberflächen aufweisen. Bevorzugt nimmt die BET-Oberfläche des eingesetzten Titandioxids von der Oberschicht a) zur Unterschicht c) zu.

30

Nach einer bevorzugten Ausführungsform eines Vier-Schichtenkatalysatorsystems weist

- 35 a) der am geringsten aktive Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 6 bis 11 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0 Gew.-% P, 0,1 bis 1,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform,

- 5 b1) der nächst aktivere Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 4 bis 15 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0 Gew.-% P, 0,1 bis 1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform,
- 10 b2) der nächst aktivere Katalysator auf nicht porösem und/oder porösem Trägermaterial 7 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 5 bis 15 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0 Gew.-% P, 0 bis 0,4 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform,
- 15 c) und der aktivste Katalysator auf nicht porösem und/oder poröse Trägermaterial 8 bis 12 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, Aktivmasse aufweist, enthaltend 10 bis 30 Gew.-%  $V_2O_5$ , 0 bis 3 Gew.-%  $Sb_2O_3$ , 0 bis 0,43 Gew.-% P, 0 bis 0,1 Gew.-% Alkali (ber. als Alkalimetall) und als Rest  $TiO_2$  in Anatasform,

wobei als Alkalimetall bevorzugt Caesium verwendet wird.

- 20 Bevorzugt werden drei bis fünf Schichten verwendet.

Allgemein können die Katalysatorschichten, z.B. a), b1), b2) und/oder c), auch so angeordnet sein, dass sie jeweils aus zwei oder mehreren Schichten bestehen. Diese Zwischenschichten haben vorteilhaft intermediate Katalysatorzusammensetzungen.

- 25 Anstelle von gegeneinander abgegrenzter Schichten der verschiedenen Katalysatoren kann auch ein quasi-kontinuierlicher Übergang der Schichten und ein quasi-gleichmäßiger Anstieg der Aktivität dadurch bewirkt werden, dass man beim Übergang von einer Schicht zur nächsten Schicht eine Zone mit einer Vermischung der aufeinander folgenden Katalysatoren vornimmt.
- 30

- Als Katalysatoren sind oxidische Trägerkatalysatoren geeignet. Zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin oder Gemische davon verwendet man in der Regel kugelförmige, ringförmige oder schalenförmige Träger aus einem Silikat, Siliciumcarbid, Porzellan, Aluminiumoxid, 35 Magnesiumoxid, Zinndioxid, Rutil, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilicat (Steatit), Zirkoniumsilicat oder Cersilicat oder Mischungen davon. Besonders bewährt haben sich sogenannte Schalenkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf den Träger aufgebracht ist. In der Aktivmasse liegt neben Titan- 40 dioxid als katalytisch aktiver Bestandteil vorzugsweise Vanadiumpentoxid vor. Weiter



- können in der katalytisch aktiven Masse in geringen Mengen eine Vielzahl anderer oxidischer Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise indem sie seine Aktivität absenken oder erhöhen. Derartige Promotoren sind beispielsweise die Alkalimetalloxide, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Cobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Ceroxid und Phosphorpentoxid. Die Alkalimetalloxide wirken beispielsweise als die Aktivität vermindernde und die Selektivität erhöhende Promotoren. Weiterhin können der katalytisch aktiven Masse organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinyllaurat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat, Vinylacetat/Ethylen sowie Hydroxyethylcellulose zugesetzt werden, wobei Bindermengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Lösung der Aktivmassenbestandteile, eingesetzt wurden (EP-A 744 214). Bevorzugt werden organische Binder wie in der DE-A 198 24 532 beschrieben verwendet. Wird die katalytisch aktive Masse ohne organische Bindemittel auf den Träger aufgetragen, so sind Beschichtungstemperaturen über 150°C von Vorteil. Bei Zusatz der oben angegebenen Bindemittel liegen die brauchbaren Beschichtungstemperaturen je nach verwendetem Bindemittel zwischen 50 und 450°C (DE-A 21 06 796). Die aufgetragenen Bindemittel brennen nach dem Einfüllen des Katalysators und Inbetriebnahme des Reaktors innerhalb kurzer Zeit aus. Der Binderzusatz hat zudem den Vorteil, dass die Aktivmasse gut auf dem Träger haftet, so dass Transport und Einfüllen des Katalysators erleichtert werden.
- Die Katalysatoren werden zur Reaktion schichtweise in die Rohre eines Rohbündelreaktors gefüllt. Der am geringsten aktive Katalysator wird so im Festbett angeordnet, dass das Reaktionsgas zuerst mit diesem Katalysator und erst im Anschluss mit dem nächst aktiveren Katalysator in der folgenden Schicht in Kontakt kommt. Anschließend kommt das Reaktionsgas mit den noch aktiveren Katalysatorschichten in Kontakt. Die unterschiedlich aktiven Katalysatoren können auf die gleiche oder auf unterschiedliche Temperaturen thermostatisiert werden.
- Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise 320 bis 420°C und besonders bevorzugt von 340 bis 400°C geleitet. Es wird vorteilhaft ein Überdruck von im allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar, verwendet. Die Raumgeschwindigkeit liegt im allgemeinen bei 750 bis 5000 h<sup>-1</sup>.
- Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas (Ausgangsgasgemisch) wird im allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das

außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren, wie Stickstoff und/oder Verdünnungsmittel, wie Dampf und/oder Kohlendioxid, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt. Das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas kann im allgemeinen 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 2 bis 50 mol-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 mol-% Sauerstoff, 0 bis 30 mol-%, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen mit 30 g bis 150 g je  $\text{Nm}^3$  Gas, insbesondere mit 60 bis 120 g je  $\text{Nm}^3$ , des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

Im Allgemeinen erfolgt die Umsetzung so, dass in der ersten Reaktionszone der größte Teil des im Reaktionsgas enthaltenen o-Xylois und/oder Naphthalins umgesetzt wird.

Die Hot-Spot-Temperatur der obersten Schicht beträgt vorzugsweise 400 bis 470°C, in der oder den Mittelschichten eines mehrlagigen Katalysatorsystems ist sie vorteilhaft kleiner als 420°C, insbesondere kleiner 410°C.

Gewünschtenfalls kann man für die Phthalsäureanhydridherstellung noch einen nachgeschalteten Finishing-Reaktor vorsehen, wie er beispielsweise in der DE-A 198 07 018 oder DE-A 20 05 969 beschrieben ist. Als Katalysator verwendet man dabei vorzugsweise einen noch aktiveren Katalysator als den der untersten Schicht.

Phthalsäureanhydrid lässt sich erfindungsgemäß auch bei hohen Beladungen mit o-Xylol und/oder Naphthalin in hoher Ausbeute mit einer geringen Konzentration an Nebenprodukten, insbesondere einer sehr geringen Menge an ADCA und Benzoyl-PSA, herstellen.

Beispiele:

#### A. Herstellung der Katalysatoren

##### A.1 Herstellung des Katalysators 1 (3-Schichtenkatalysator)

35

##### Oberschicht (a)

35,32 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -1, BET-OF 9  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 65,58 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -2, BET-OF 20  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 7,97 g Vanadiumpentoxid, 2,65 g Antimonoxid, 0,45 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend

40

aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, Außendurchmesser (AD) x Länge (L) x Innendurchmesser (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das

5 Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als  $Sb_2O_3$ ), 0,33 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 31,54 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -1) und

10 58,56 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -2).

#### Mittelschicht (b)

24,16 g Anatas ( $TiO_2$ -1, BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 72,48 g Anatas ( $TiO_2$ -2, BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 7,74 g Vanadiumpentoxid, 2,57 g Antimontrioxid, 0,13 g Cäsiumcarbonat wurden in

15 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 60 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID))

20 aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als  $Sb_2O_3$ ), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,23 Gew.-% Titan-

25 dioxid ( $TiO_2$ -1) und 66,68 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -2).

#### Unterschicht (c)

22,07 g Anatas ( $TiO_2$ -1, BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 88,28 g Anatas ( $TiO_2$ -2, BET-OF 27 m<sup>2</sup>/g), 28,07 g Vanadiumpentoxid, 1,93 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml

30 entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID))

35 aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 20,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 0,37 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -1) und 62,90 Gew.-% Titandioxid

40 ( $TiO_2$ -2).

## A.2. Herstellung des Katalysators 2 (4-Schichtenkatalysator)

## Oberschicht (a)

- 5 29,27 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -1, BET-OFF  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 69,80 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -2, BET-OFF  $21 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 7,83 g Vanadiumpentoxid, 2,61 g Antimonoxid, 0,49 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen ( $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ , (AD)  $\times$  (L)  $\times$  (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebraachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf  $450^\circ\text{C}$  7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 0,36 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 27,20 Gew.-% Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ -1) und 63,46 Gew.-% Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ -2).

## Mittelschicht 1 (b1)

- 20 24,61 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -1, BET-OFF  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 74,46 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -2, BET-OFF  $21 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 7,82 g Vanadiumpentoxid, 2,60 g Antimonoxid, 0,35 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen ( $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ , (AD)  $\times$  (L)  $\times$  (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebraachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf  $450^\circ\text{C}$  7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 0,26 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,60 Gew.-% Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ -1) und 67,79 Gew.-% Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ -2).

## Mittelschicht 2 (b2)

- 35 24,82 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -1, BET-OFF  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 74,46 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -2, BET-OFF  $21 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 7,82 g Vanadiumpentoxid, 2,60 g Antimonoxid, 0,135 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf
- 40

- 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination
- 5 auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als  $Sb_2O_3$ ), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,60 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -1) und 67,79 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -2).

#### Unterschicht (c)

- 10 17,23 g Anatas ( $TiO_2$ -1, BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 69,09 g Anatas ( $TiO_2$ -2, BET-OF 27 m<sup>2</sup>/g), 21,97 g Vanadiumpentoxid, 1,55 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen
- 15 wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination
- 20 auf 450°C 20,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 0,38 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -1) und 62,90 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -3).

- 25 A.3. Herstellung des Katalysators 3 (P-dotierte Mittelschicht - 3-Schichtenkatalysator - Vergleichsbeispiel 1)

#### Oberschicht (a)

- 35,32 g Anatas ( $TiO_2$ -1, BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 65,58 g Anatas ( $TiO_2$ -2, BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 7,97 g Vanadiumpentoxid, 2,65 g Antimonoxid, 0,45 g Cäsiumcarbonat wurden in
- 30 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID))
- 35 aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als  $Sb_2O_3$ ), 0,33 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 31,54 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -1) und 58,56 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -2).
- 40

## Mittelschicht (b)

34,32 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -1, BET-OF  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 102,90 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -2, BET-OF  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ),  
10,99 g Vanadiumpentoxid, 3,66 g Antimontrioxid, 2,30 g Ammoniumdihydrogen-  
5 phosphat und 0,19 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser sus-  
pendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser  
Suspension wurden 52 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus  
Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 Gew.-%igen wässrigen Dispersion, zuge-  
geben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesium-  
10 silikat) in Form von Ringen ( $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ , (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrock-  
net. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des  
fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also  
die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf  $450^\circ\text{C}$  7,12 Gew.-%  
Vanadium (berechnet als  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ),  
15 0,40 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs),  
22,23 Gew.-% Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ -1) und 66,68 Gew.-% Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ -2).

## Unterschicht (c)

22,07 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -1, BET-OF  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 88,28 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -3, BET-OF  $27 \text{ m}^2/\text{g}$ ),  
20 28,07 g Vanadiumpentoxid, 1,93 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml  
entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Ver-  
teilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend  
aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen  
wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf  
25 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen ( $7 \times 7 \times 4 \text{ mm}$ , (AD) x (L) x (ID))  
aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des  
Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte kataly-  
tisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination  
auf  $450^\circ\text{C}$  20,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 0,37 Gew.-% Phosphor  
30 (berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ -1) und 62,90 Gew.-% Titandioxid  
( $\text{TiO}_2$ -3).

A.4. Herstellung des Katalysators 4 (P-dotierte Oberschicht und Mittelschicht -  
3-Schichtenkatalysator - Vergleichsbeispiel 2)

35

## Oberschicht (a)

35,32 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -1, BET-OF  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 67,96 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -2, BET-OF  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ),  
8,26 g Vanadiumpentoxid, 2,75 g Antimonoxid, 1,29 g Ammoniumdihydrogenphosphat,  
0,47 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und  
40 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension

wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinyllaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das  
5 Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als  $Sb_2O_3$ ), 0,30 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 0,33 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs),  
10 31,54 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2-1$ ) und 58,56 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2-2$ ).

#### Mittelschicht (b)

34,32 g Anatas ( $TiO_2-1$ , BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 102,90 g Anatas ( $TiO_2-2$ , BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 10,99 g Vanadiumpentoxid, 3,66 g Antimontrioxid, 2,30 g Ammoniumdihydrogen-  
15 phosphat und 0,19 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 52 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinyllaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zuge-  
20 geben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als  $Sb_2O_3$ ),  
25 0,40 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,23 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2-1$ ) und 66,68 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2-2$ ).

#### Unterschicht (c)

22,07 g Anatas ( $TiO_2-1$ , BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 88,28 g Anatas ( $TiO_2-3$ , BET-OF 27 m<sup>2</sup>/g),  
30 28,07 g Vanadiumpentoxid, 1,93 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinyllaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf  
35 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10% des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 20,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 0,37 Gew.-% Phosphor

(berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ -1) und 62,90 Gew.-% Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ -3).

- 5 A.5. Herstellung des Katalysators 5 (7,12 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$  in Schicht (c),  $\text{V}_2\text{O}_5$  / P = 19,2  
- 3-Schichtenkatalysator - Vergleichsbeispiel 3)

Oberschicht (a)

- 35,32 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -1, BET-OF 9  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 65,58 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -2, BET-OF 20  $\text{m}^2/\text{g}$ ),  
7,97 g Vanadiumpentoxid, 2,65 g Antimonoxid, 0,45 g Cäsiumcarbonat wurden in  
10 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene  
Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend  
aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen  
wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf  
1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID))  
15 aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des  
Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte kataly-  
tisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination  
auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (be-  
rechnet als  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 0,33 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 31,54 Gew.-% Titan-  
20 dioxid ( $\text{TiO}_2$ -1) und 58,56 Gew.-% Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ -2).

Mittelschicht (b)

- 24,16 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -1, BET-OF 9  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 72,48 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -2, BET-OF 20  $\text{m}^2/\text{g}$ ),  
7,74 g Vanadiumpentoxid, 2,57 g Antimontrioxid, 0,13 g Cäsiumcarbonat wurden in  
25 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene  
Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 60 g organische Binder, bestehend  
aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen  
wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf  
1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID))  
30 aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des  
Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte kataly-  
tisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination  
auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (be-  
rechnet als  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,23 Gew.-% Titan-  
35 dioxid ( $\text{TiO}_2$ -1) und 66,68 Gew.-% Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ -2).

Unterschicht (c)

- 40,15 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -1, BET-OF 9  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 88,28 g Anatas ( $\text{TiO}_2$ -3, BET-OF 27  $\text{m}^2/\text{g}$ ),  
40 9,99 g Vanadiumpentoxid, 1,93 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml



entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 0,37 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -1) und 62,90 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -3).

A.6 Herstellung des Katalysators 6 (11,5 Gew.-%  $V_2O_5$  in Schicht (c),  $V_2O_5$  / P = 31,1 - 3-Schichtenkatalysator - Vergleichsbeispiel 4)

15

Oberschicht (a)

35,32 g Anatas ( $TiO_2$ -1, BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 65,58 g Anatas ( $TiO_2$ -2, BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 7,97 g Vanadiumpentoxid, 2,65 g Antimonoxid, 0,45 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 8 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als  $Sb_2O_3$ ), 0,33 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 31,54 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -1) und 58,56 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2$ -2).

30

Mittelschicht (b)

24,16 g Anatas ( $TiO_2$ -1, BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 72,48 g Anatas ( $TiO_2$ -2, BET-OF 20 m<sup>2</sup>/g), 7,74 g Vanadiumpentoxid, 2,57 g Antimontrioxid, 0,13 g Cäsiumcarbonat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 60 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte kataly-

40

tisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 7,12 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 2,37 Gew.-% Antimon (berechnet als  $Sb_2O_3$ ), 0,10 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 22,23 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2-1$ ) und 66,68 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2-2$ ).

5

Unterschicht (c)

34,00 g Anatas ( $TiO_2-1$ , BET-OF 9 m<sup>2</sup>/g), 88,28 g Anatas ( $TiO_2-3$ , BET-OF 27 m<sup>2</sup>/g), 16,14 g Vanadiumpentoxid, 1,93 g Ammoniumdihydrogenphosphat wurden in 650 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 18 Stunden gerührt, um eine homogene Verteilung zu erzielen. Dieser Suspension wurden 50 g organische Binder, bestehend aus einem Copolymer aus Vinylacetat und Vinylaurat in Form einer 50 gew.-%igen wässrigen Dispersion, zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde anschließend auf 1200 g Steatit (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, (AD) x (L) x (ID)) aufgesprüht und getrocknet. Das Gewicht der aufgetragenen Schale betrug 10 % des Gesamtgewichtes des fertigen Katalysators. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt nach einer Stunde Calcination auf 450°C 11,50 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ), 0,37 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 15,73 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2-1$ ) und 62,90 Gew.-% Titandioxid ( $TiO_2-3$ ).

20

B Oxidation von o-Xylol zu PSA

B.1 3-Schichtenkatalysator

Von unten nach oben wurden jeweils 0,70 m des Katalysators der Unterschicht (c), 0,60 m des Katalysators der Mittelschicht (b) und 1,50 m des Katalysators der Oberschicht (a) in ein 3,85 m langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzschnmelze umgeben, eine 2 mm Thermohülse mit eingebautem Zuelement diente der Katalysatortemperaturmessung. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4 Nm<sup>3</sup>-Luft mit Beladungen an 98,5 gew.-%igem o-Xylol von 0 bis 100 g/Nm<sup>3</sup> geleitet. Nach einer Laufzeit von 10-14 Tagen wird die o-Xylol-Zufuhr unterbrochen und der Katalysator über einen Zeitraum von 72 Stunden folgenden Bedingungen ausgesetzt: Salzbadtemperatur (SBT) von 410°C, Luft 2 Nm<sup>3</sup>/h. Dabei wurden bei 60-100 g o-Xylol/Nm<sup>3</sup> die in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten ("PSA-Aubeute" bedeutet das erhaltene PSA in Gewichtsprozent, bezogen auf 100%iges o-Xylol).

35

B.2 4-Schichtenkatalysator

Von unten nach oben wurden jeweils 0,70 m des Katalysators der Unterschicht (c), 0,70 m des Katalysators der Mittelschicht 2 (b2), 0,50 m des Katalysators der Mittelschicht 1 (b1) und 1,30 m des Katalysators der Oberschicht (a) in ein 3,85 m langes

40

Eisenrohr mit einer lichten Weite von 25 mm eingefüllt. Im übrigen erfolgte die Versuchsdurchführung wie in B.1 angegeben.

5 Die Versuchsergebnisse nach der Aktivierung sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

|    |             |                                   |
|----|-------------|-----------------------------------|
|    | HST         | Hot-Spot-Temperatur               |
| 10 | OS          | Oberschicht                       |
|    | MS          | Mittelschicht                     |
|    | US          | Unterschicht                      |
|    | ROG         | Reaktion-Outlet-Gas               |
|    | SBT         | Salzbadtemperatur                 |
| 15 | PHD         | Phthalid                          |
|    | PSA         | Phthalsäureanhydrid               |
|    | Benzoyl-PSA | 4-Benzoylphthalsäureanhydrid      |
|    | ADCA        | Anthrachinondicarbonsäureanhydrid |

Tabelle 1: Herstellung von PSA bei 60-80 g o-Xylol / Nm<sup>3</sup> Beladung mit einem 3-Schichtenkatalysator

| Katalysator                            | 1                                        | 3                                        | 4                                        | 5                                         |
|----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 3-Schichtenkatalysatoren               | erfindungsgemäß                          | Vergleichsbeispiel 1                     | Vergleichsbeispiel 2                     | Vergleichsbeispiel 3                      |
| Oberschicht                            | P-frei                                   | P-frei                                   | 0,30 Gew.-% P                            | P-frei                                    |
| Mittelschicht                          | P-frei                                   | 0,40 Gew.-% P                            | 0,40 Gew.-% P                            | P-frei                                    |
| Unterschicht: Letzte Lage              | 20 Gew.-% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 20 Gew.-% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 20 Gew.-% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 7,12 Gew.-% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|                                        | 0,37 Gew.-% P                            | 0,37 Gew.-% P                            | 0,37 Gew.-% P                            | 0,37 Gew.-% P                             |
|                                        | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / P = 54,1 | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / P = 54,1 | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / P = 54,1 | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / P = 19,2  |
| Beladung [g/Nm <sup>3</sup> ]          | 80                                       | 60                                       | 58                                       | 70                                        |
| SBT [°C]                               | 360                                      | 375                                      | 375                                      | 362                                       |
| Laufzeit [d]                           | 60                                       | 29                                       | 16                                       | 30                                        |
| HST-OS [°C]                            | 426                                      | 433                                      | 447                                      | 447                                       |
| HST-MS [°C]                            | 397                                      | 416                                      | 419                                      | 395                                       |
| Durchschnittliche PSA-Ausbeute [m/m-%] | 113,0                                    | 111,5                                    | 110,5                                    | 112,0                                     |
| ADCA [ppm]                             | 67                                       | 180                                      | 325                                      | 107                                       |
| Benzoyl-PSA [ppm]                      | 13                                       | 26                                       | 27                                       | 14                                        |
| Rest o-Xylol [Gew.-%]                  | 0,004                                    | 0,012                                    | 0,010                                    | 0,011                                     |
| PHD [Gew.-%]                           | 0,030                                    | 0,050                                    | 0,060                                    | 0,068                                     |

Tabelle 2: Herstellung von PSA bei 70-100 g o-Xylol / Nm<sup>3</sup> Beladung mit einem 3-Schichten- und einem 4-Schichtenkatalysator

| Katalysator                            | 1                                                                                                    | 2                                                                                                    | 6                                                                                                      |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3- und 4-Schichtenkatalysatoren        | erfindungsgemäß                                                                                      | erfindungsgemäß<br>4-Schichtenkat                                                                    | Vergleichsbeispiel 4                                                                                   |
| Oberschicht                            | P-frei                                                                                               | P-frei                                                                                               | P-frei                                                                                                 |
| Mittelschicht 1                        | P-frei                                                                                               | P-frei                                                                                               | P-frei                                                                                                 |
| Mittelschicht 2                        |                                                                                                      | P-frei                                                                                               |                                                                                                        |
| Unterschicht: Letzte Lage              | 20 Gew.-% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,37 Gew.-% P<br>V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / P = 54,1 | 20 Gew.-% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,37 Gew.-% P<br>V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / P = 54,1 | 11,5 Gew.-% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>0,37 Gew.-% P<br>V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / P = 31,1 |
| Beladung [g/Nm <sup>3</sup> ]          | 100                                                                                                  | 100                                                                                                  | 70                                                                                                     |
| SBT [°C]                               | 358                                                                                                  | 360                                                                                                  | 372                                                                                                    |
| Laufzeit [d]                           | 39                                                                                                   | 52                                                                                                   | 27                                                                                                     |
| HST-OS [°C]                            | 446                                                                                                  | 440                                                                                                  | 445                                                                                                    |
| HST-MS [°C]                            | 429                                                                                                  | 432                                                                                                  | 423                                                                                                    |
| Durchschnittliche PSA-Ausbeute [m/m-%] | 112,5                                                                                                | 113,5                                                                                                | 112,2                                                                                                  |
| ADCA [ppm]                             | 69                                                                                                   | 45                                                                                                   | 82                                                                                                     |
| Benzoyl-PSA [ppm]                      | 15                                                                                                   | 12                                                                                                   | 13                                                                                                     |
| Rest o-Xylol [Gew.-%]                  | 0,015                                                                                                | 0,003                                                                                                | 0,004                                                                                                  |
| PHD [Gew.-%]                           | 0,060                                                                                                | 0,020                                                                                                | 0,072                                                                                                  |

Zusammensetzung der Katalysatoren (%-Angaben = Gew.-%)

## Katalysator 1

| Katalysator                                   | Oberschicht | Mittelschicht | Unterschicht |
|-----------------------------------------------|-------------|---------------|--------------|
| Aktivmasse [%]                                | 8           | 10            | 10           |
| TiO <sub>2</sub> -1, 9 m <sup>2</sup> /g [%]  | 31,54       | 22,23         | 15,73        |
| TiO <sub>2</sub> -2, 20 m <sup>2</sup> /g [%] | 58,56       | 66,68         | -            |
| TiO <sub>2</sub> -3, 27 m <sup>2</sup> /g [%] | -           | -             | 62,90        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]             | 7,12        | 7,12          | 20,0         |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]            | 2,37        | 2,37          | -            |
| Cs [%]                                        | 0,33        | 0,10          | -            |
| P [%]                                         | -           | -             | 0,37         |

## 5 Katalysator 2

| Katalysator                                   | Oberschicht | Mittelschicht 1 | Mittelschicht 2 | Unterschicht |
|-----------------------------------------------|-------------|-----------------|-----------------|--------------|
| Aktivmasse [%]                                | 8           | 8               | 8               | 8            |
| TiO <sub>2</sub> -1, 9 m <sup>2</sup> /g [%]  | 27,20       | 22,60           | 22,60           | 15,73        |
| TiO <sub>2</sub> -2, 20 m <sup>2</sup> /g [%] | 63,46       | 67,79           | 67,79           | -            |
| TiO <sub>2</sub> -3, 27 m <sup>2</sup> /g [%] | -           | -               | -               | 62,90        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]             | 7,12        | 7,12            | 7,12            | 20,0         |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]            | 2,37        | 2,37            | 2,37            | -            |
| Cs [%]                                        | 0,33        | 0,25            | 0,10            | -            |
| P [%]                                         | -           | -               | -               | 0,37         |

## Katalysator 3 - Vergleichsbeispiel

| Katalysator                                   | Oberschicht | Mittelschicht | Unterschicht |
|-----------------------------------------------|-------------|---------------|--------------|
| Aktivmasse [%]                                | 8           | 10            | 10           |
| TiO <sub>2</sub> -1, 9 m <sup>2</sup> /g [%]  | 31,54       | 22,23         | 15,73        |
| TiO <sub>2</sub> -2, 20 m <sup>2</sup> /g [%] | 58,56       | 66,68         | -            |
| TiO <sub>2</sub> -3, 27 m <sup>2</sup> /g [%] | -           | -             | 62,90        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]             | 7,12        | 7,12          | 20,0         |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]            | 2,37        | 2,37          | -            |
| Cs [%]                                        | 0,33        | 0,10          | -            |
| P [%]                                         | -           | 0,40          | 0,37         |

## Katalysator 4 - Vergleichsbeispiel

| Katalysator                                   | Oberschicht | Mittelschicht | Unterschicht |
|-----------------------------------------------|-------------|---------------|--------------|
| Aktivmasse [%]                                | 8           | 10            | 10           |
| TiO <sub>2</sub> -1, 9 m <sup>2</sup> /g [%]  | 31,54       | 22,23         | 15,73        |
| TiO <sub>2</sub> -2, 20 m <sup>2</sup> /g [%] | 58,56       | 66,68         | -            |
| TiO <sub>2</sub> -3, 27 m <sup>2</sup> /g [%] | -           | -             | 62,9         |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]             | 7,12        | 7,12          | 20,0         |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]            | 2,37        | 2,37          | -            |
| Cs [%]                                        | 0,33        | 0,10          | -            |
| P [%]                                         | 0,30        | 0,40          | 0,37         |

## Katalysator 5 - Vergleichsbeispiel

| Katalysator                                   | Oberschicht | Mittelschicht | Unterschicht |
|-----------------------------------------------|-------------|---------------|--------------|
| Aktivmasse [%]                                | 8           | 10            | 10           |
| TiO <sub>2</sub> -1, 9 m <sup>2</sup> /g [%]  | 31,54       | 22,23         | 15,73        |
| TiO <sub>2</sub> -2, 20 m <sup>2</sup> /g [%] | 58,56       | 66,68         | -            |
| TiO <sub>2</sub> -3, 27 m <sup>2</sup> /g [%] | -           | -             | 62,90        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]             | 7,12        | 7,12          | 7,12         |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]            | 2,37        | 2,37          | -            |
| Cs [%]                                        | 0,33        | 0,10          | -            |
| P [%]                                         | -           | -             | 0,37         |

## 5 Katalysator 6 - Vergleichsbeispiel

| Katalysator                                   | Oberschicht | Mittelschicht | Unterschicht |
|-----------------------------------------------|-------------|---------------|--------------|
| Aktivmasse [%]                                | 8           | 10            | 10           |
| TiO <sub>2</sub> -1, 9 m <sup>2</sup> /g [%]  | 31,54       | 22,23         | 15,73        |
| TiO <sub>2</sub> -2, 20 m <sup>2</sup> /g [%] | 58,56       | 66,68         | -            |
| TiO <sub>2</sub> -3, 27 m <sup>2</sup> /g [%] | -           | -             | 62,90        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]             | 7,12        | 7,12          | 11,50        |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]            | 2,37        | 2,37          | -            |
| Cs [%]                                        | 0,33        | 0,10          | -            |
| P [%]                                         | -           | -             | 0,37         |

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch katalytische Gasphasenoxidation von Xylol und/oder Naphthalin mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in einem Festbett und mittels mindestens drei in
- 5 Schichten übereinander angeordneter Katalysatoren, deren Aktivität von Schicht zu Schicht von der Gaseintrittsseite zur Gasaustrittsseite ansteigt, auf deren Kern aus Trägermaterial eine Schicht aus katalytisch aktiven Metalloxiden aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, dass nur die letzte Katalysatorschicht
- 10 Phosphor aufweist, dass in der letzten Schicht mindestens 10 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators vorliegen und dass das Verhältnis Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ) zu Phosphor einen Wert von größer als 35 aufweist.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schüttungslänge der letzten Katalysatorschicht höchstens 40 % der Gesamtschüttungslänge aller Schichten beträgt.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schüttungslänge der letzten Katalysatorschicht höchstens 25 % der Gesamtschüttungslänge aller Schichten beträgt.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ) zu Phosphor in der letzten Katalysatorschicht einen Wert von 40 bis 100 aufweist.
- 30 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die letzte Katalysatorschicht mindestens 15 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators aufweist.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die letzte Katalysatorschicht 18 bis 22 Gew.-% Vanadium (berechnet als  $V_2O_5$ ) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators aufweist.
- 35 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Katalysatorschicht weniger als 1,1 Gew.-% Alkali (berechnet als Alkalimetall) bezogen auf die Aktivmasse des Katalysators aufweist.



8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Katalysatorschicht einen Alkaligehalt von 0,1 bis 0,8 Gew.-% Alkali (berechnet als Alkalimetall) bezogen auf die Aktivmasse und die mittlere(n) Katalysatorschicht(en) einen Alkaligehalt von 0,05 bis 0,6 Gew.-% (berechnet als Alkalimetall) aufweisen.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man Cäsium als Alkalimetallzusatz verwendet.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die letzte Katalysatorschicht weniger als 1 Gew.-% Phosphor aufweist.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche der Aktivmasse einen Wert von 5 bis 50 m<sup>2</sup>/g aufweist.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Aktivmassenanteil bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators bei 3 bis 15 Gew.-% liegt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Anthrachinondicarbonsäure im Produkt Phthalsäureanhydrid unter 75 ppm liegt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP2004/005246

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/31 C07C51/265 C07D307/89 C07C51/21

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, BIOSIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                              | Relevant to claim No. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A          | EP 0 985 648 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO)<br>15 March 2000 (2000-03-15)<br>cited in the application<br>page 4, line 45 - page 5, line 4; claim 7;<br>tables 1,2 | 1-13                  |
| A          | DE 198 23 262 A (BASF AG)<br>2 December 1999 (1999-12-02)<br>cited in the application<br>page 3, line 39 - line 41; claim 1; table<br>1                         | 1-13                  |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 2004

Date of mailing of the international search report

20/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5815 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Härtinger, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005246

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0985648                                | A | 15-03-2000          | AU 4722497 A               | 15-05-1998          |
|                                           |   |                     | DE 69722261 D1             | 26-06-2003          |
|                                           |   |                     | DE 69722261 T2             | 25-03-2004          |
|                                           |   |                     | EP 0985648 A1              | 15-03-2000          |
|                                           |   |                     | JP 3490684 B2              | 26-01-2004          |
|                                           |   |                     | US 6369240 B1              | 09-04-2002          |
|                                           |   |                     | CN 1237951 A               | 08-12-1999          |
|                                           |   |                     | WO 9817608 A1              | 30-04-1998          |
|                                           |   |                     | KR 2000052776 A            | 25-08-2000          |
|                                           |   |                     | TW 415939 B                | 21-12-2000          |
|                                           |   |                     | ZA 9709362 A               | 12-05-1998          |
| <hr/>                                     |   |                     |                            |                     |
| DE 19823262                               | A | 02-12-1999          | DE 19823262 A1             | 02-12-1999          |
|                                           |   |                     | CN 1131859 B               | 24-12-2003          |
|                                           |   |                     | DE 59904964 D1             | 15-05-2003          |
|                                           |   |                     | WO 9961433 A1              | 02-12-1999          |
|                                           |   |                     | EP 1084115 A1              | 21-03-2001          |
|                                           |   |                     | ES 2197684 T3              | 01-01-2004          |
|                                           |   |                     | ID 27092 A                 | 01-03-2001          |
|                                           |   |                     | JP 2002516319 T            | 04-06-2002          |
|                                           |   |                     | TW 444004 B                | 01-07-2001          |
|                                           |   |                     | US 6700000 B1              | 02-03-2004          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005246

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/31 C07C51/265 C07D307/89 C07C51/21

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, BIOSIS

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                       | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A          | EP 0 985 648 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO)<br>15. März 2000 (2000-03-15)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 4, Zeile 45 - Seite 5, Zeile 4;<br>Anspruch 7; Tabellen 1,2 | 1-13               |
| A          | DE 198 23 262 A (BASF AG)<br>2. Dezember 1999 (1999-12-02)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 3, Zeile 39 - Zeile 41; Anspruch 1;<br>Tabelle 1                         | 1-13               |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*8\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Härtinger, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005246

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0985648                                         | A                             | 15-03-2000                        |                               |
|                                                    |                               | AU 4722497 A                      | 15-05-1998                    |
|                                                    |                               | DE 69722261 D1                    | 26-06-2003                    |
|                                                    |                               | DE 69722261 T2                    | 25-03-2004                    |
|                                                    |                               | EP 0985648 A1                     | 15-03-2000                    |
|                                                    |                               | JP 3490684 B2                     | 26-01-2004                    |
|                                                    |                               | US 6369240 B1                     | 09-04-2002                    |
|                                                    |                               | CN 1237951 A                      | 08-12-1999                    |
|                                                    |                               | WO 9817608 A1                     | 30-04-1998                    |
|                                                    |                               | KR 2000052776 A                   | 25-08-2000                    |
|                                                    |                               | TW 415939 B                       | 21-12-2000                    |
|                                                    |                               | ZA 9709362 A                      | 12-05-1998                    |
| DE 19823262                                        | A                             | 02-12-1999                        |                               |
|                                                    |                               | DE 19823262 A1                    | 02-12-1999                    |
|                                                    |                               | CN 1131859 B                      | 24-12-2003                    |
|                                                    |                               | DE 59904964 D1                    | 15-05-2003                    |
|                                                    |                               | WO 9961433 A1                     | 02-12-1999                    |
|                                                    |                               | EP 1084115 A1                     | 21-03-2001                    |
|                                                    |                               | ES 2197684 T3                     | 01-01-2004                    |
|                                                    |                               | ID 27092 A                        | 01-03-2001                    |
|                                                    |                               | JP 2002516319 T                   | 04-06-2002                    |
|                                                    |                               | TW 444004 B                       | 01-07-2001                    |
|                                                    |                               | US 6700000 B1                     | 02-03-2004                    |

